

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-148952

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 3 G 5/06

C 0 7 C 211/60

識別記号

3 1 4

F I

G 0 3 G 5/06

C 0 7 C 211/60

3 1 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-308524

(22) 出願日 平成8年(1996)11月19日

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 渡邊 隆信

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 武居 厚志

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 稲吉 智恵子

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

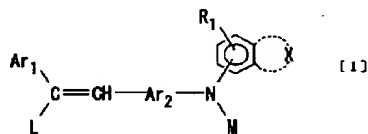
(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【要約】

【課題】 特定の電荷輸送剤を組み合わせる用いることにより、静電特性などの電子写真特性を損なうことなく、繰り返し安定性に優れた電子写真用感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層を有し、その感光層が電荷輸送剤として、下記一般式〔1〕

【化1】

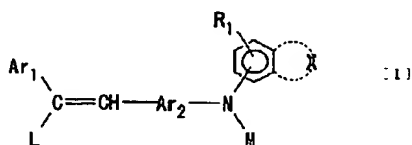


で表されるアミン化合物の2種類以上を各々の重量比で含有することを特徴とする電子写真用感光体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に下記一般式〔1〕

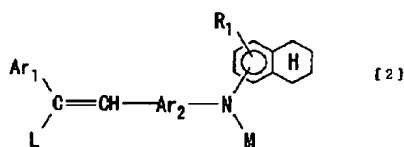
【化1】



(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表し、Xはテトラメチレン基またはトリメチレン基を表す。) で表されるアミン化合物の2種類以上を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項2】 前記一般式〔1〕で表されるアミン化合物が、下記一般式〔2〕

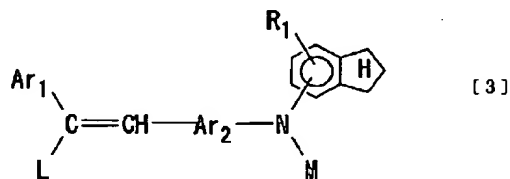
【化2】



(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表す。) で表されるアミン化合物である請求項1記載の電子写真用感光体。

【請求項3】 前記一般式〔1〕で表されるアミン化合物が、下記一般式〔3〕

【化3】

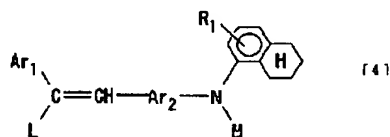


(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表す。) で表されるアミン化合物の2種類の混合物である請求項2記載の電子写真用感光体。

レン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表す。) で表されるアミン化合物である請求項1記載の電子写真用感光体。

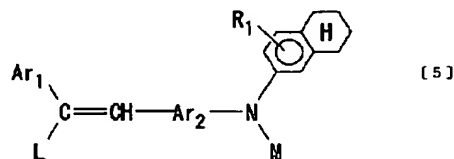
【請求項4】 前記一般式〔2〕で表されるアミン化合物が、下記一般式〔4〕

【化4】



(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表す。) で表されるアミン化合物と下記一般式〔5〕

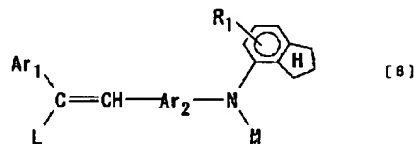
【化5】



(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表す。) で表されるアミン化合物の2種類の混合物である請求項2記載の電子写真用感光体。

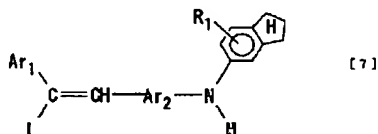
【請求項5】 前記一般式〔3〕で表されるアミン化合物が、下記一般式〔6〕

【化6】



(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換

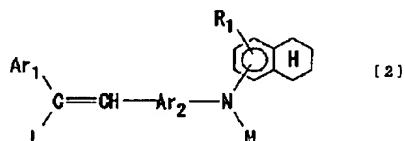
もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、 $R_1$ は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、 $L$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $M$ は置換もしくは無置換のアリール基を表す。)で表されるアミン化合物と下記一般式〔7〕  
【化7】



(式中、 $Ar_1$ は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $Ar_2$ は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、 $R_1$ は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、 $L$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $M$ は置換もしくは無置換のアリール基を表す。)で表されるアミン化合物の2種類の混合物である請求項3記載の電子写真用感光体。

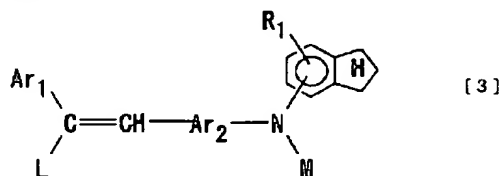
【請求項6】 前記一般式〔1〕で表されるアミン化合物の2種類が、下記一般式〔2〕

【化8】



(式中、 $Ar_1$ は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $Ar_2$ は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、 $R_1$ は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、 $L$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $M$ は置換もしくは無置換のアリール基を表す。)で表されるアミン化合物と、下記一般式〔3〕

【化9】



(式中、 $Ar_1$ は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $Ar_2$ は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換の

ビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、 $R_1$ は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、 $L$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $M$ は置換もしくは無置換のアリール基を表す。)で表されるアミン化合物の2種類の混合物である請求項1記載の電子写真用感光体。

【請求項7】 2種類のアミン化合物の混合比率が5:95~95:5である請求項4、5または6記載の電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機、プリンターなどに用いられる電子写真用感光体の感光層に関し、特に感光層の電荷輸送物質に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真用感光体には、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機系光導電性物質が広く用いられてきた。これらの無機物質は多くの長所を持っていると同時に、種々の欠点も有していた。例えばセレンは製造する条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化しやすいという欠点があり、酸化亜鉛や硫化カドミウムは耐湿性や機械的強度に問題があり、また増感剤として添加した色素により帯電や露光の劣化が起こり、耐久性に欠ける等の欠点がある。シリコンも製造する条件が難しい事と刺激性の強いガスを使用するためコストが高く、湿度に敏感であるため取り扱いに注意を要する。さらにセレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】近年、これらの無機感光体の有する欠点を克服する目的で種々の有機化合物を用いた有機感光体が研究され、広く使用されるに至っている。有機感光体には電荷発生剤と電荷輸送剤を結着樹脂中に分散させた単層感光体と、電荷発生層と電荷輸送層に機能を分離した積層感光体がある。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作成し得ることから多くの研究が進められてきた。

【0004】以上述べたように、電子写真用感光体に求められる基本的な性能や高い耐久性などの要求を満足させるため、新規な材料の開発やそれらの組み合わせ等、種々の改良が成されてきた。しかし一種類の電荷輸送剤のみを単独で使用して得られる電子写真用感光体の特性は長所と短所を兼ね備えたものが多い。例えば、塗工溶剤に対する溶解性が低いため必要な電子写真特性を得る量を樹脂バインダー溶液中に溶解させることが困難となる場合がある。この種の難溶性材料は長時間の攪拌などによって溶解させたとしても、液保存時または膜作成後に液中や膜表面に微結晶が析出する。また複写機中で

用いた場合、繰り返し安定性および耐転写特性等を同時に満足させることは困難である。そこで、主要骨格の種類は同じでも置換基の種類、位置を変えたり、或は主要骨格自体の種類を変えたりして、二種類以上の電荷輸送剤を用いることによって、短所を補い、特性の向上を図ろうとする試みが精力的に行なわれているが、混合する材料によって電荷トラップが新たに形成され、移動度や暗抵抗が個々の電荷輸送剤よりも低下する場合があることが知られている。また繰り返し安定性および耐転写特性等を初めとする要求特性を十分に、且つ同時に満足した電子写真用感光体は、現在のところ得られていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、導電性支持体上に電荷発生剤と電荷輸送剤を含んだ光導電層を有する電子写真用感光体において、光導電層中に二種類以上の電荷輸送剤を含有させることにより、電子写真特性を損なうことなく繰り返し安定性および耐転写特性等を十分に、且つ、同時に満足させることができる電子写真用感光体を提供することにある。

【0006】

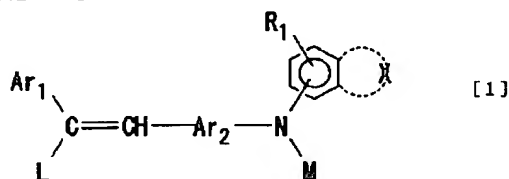
【課題を解決するための手段】本発明は、導電性支持体上に感光層を有し、その感光層が電荷輸送剤として、下記に示す一般式で表されるアミン化合物を下記に示す構成で含有するものである。

【0007】(1) 導電性支持体上に下記一般式

[1]

【0008】

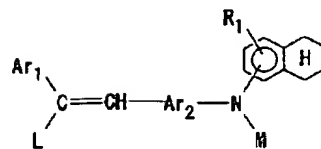
【化10】



【0009】(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表し、Xはテトラメチレン基またはトリメチレン基を表す。)で表されるアミン化合物の2種類以上を各々の重量比で含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【0010】(2) 前記一般式[1]で表されるアミン化合物が、下記一般式[2]

【0011】

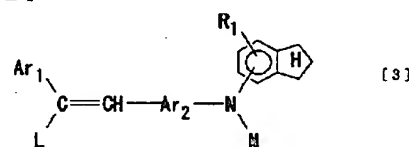


【0012】(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表す。)で表されるアミン化合物である前記(1)記載の電子写真用感光体。

【0013】(3) 前記一般式[1]で表されるアミン化合物が、下記一般式[3]

【0014】

【化12】

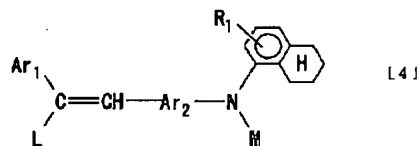


【0015】(式中、Ar<sub>1</sub> は置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、または置換もしくは無置換のアントリレン基を表し、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Lは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Mは置換もしくは無置換のアリール基を表す。)で表されるアミン化合物である前記(1)記載の電子写真用感光体。

【0016】(4) 前記一般式[2]で表されるアミン化合物が、下記一般式[4]

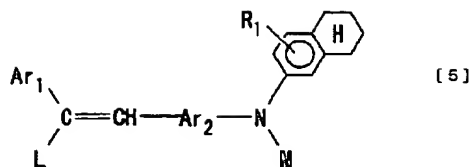
【0017】

【化13】



【0018】(但し、式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、LおよびMは前記一般式[2]と同義である。)で表されるアミン化合物と、下記一般式[5]

【0019】

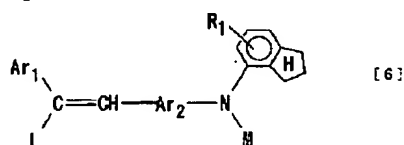


【0020】(但し、式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、LおよびMは前記一般式[2]と同義である。)で表されるアミン化合物の2種類の混合物である前記(2)記載の電子写真用感光体。

【0021】(5) 前記一般式[3]で表されるアミン化合物が、下記一般式[6]

【0022】

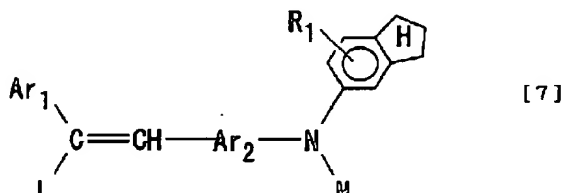
【化15】



【0023】(但し、式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、LおよびMは前記一般式[3]と同義である。)で表されるアミン化合物と、下記一般式[7]

【0024】

【化16】

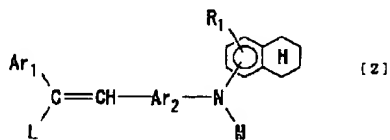


【0025】(但し、式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、LおよびMは前記一般式[3]と同義である。)で表されるアミン化合物の2種類の混合物である前記(3)記載の電子写真用感光体。

【0026】(6) 前記一般式[1]で表されるアミン化合物の2種類が、下記一般式[2]で表されるアミン化合物と

【0027】

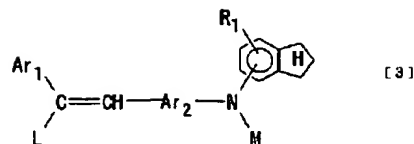
【化17】



【0028】および下記一般式[3]

【0029】

【化18】



【0030】で表されるアミン化合物の2種類の混合物である前記(1)記載の電子写真用感光体。また前記(4)、(5)、(6)の2種類のアミン化合物の混合比率は5:95~95:5、好ましくは1:9~9:1である。

【0031】本発明において、感光層に含有させる前記一般式[1]で表されるアミン化合物は、Ar<sub>1</sub>が置換アリール基である場合、置換基として、炭素数が1~4の低級アルキル基、炭素数が1~4の低級アルコキシ基、炭素数が5~6のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基またはハロゲン原子などを選択することができ、さらにこれらの置換基が低級アルキル基または低級アルコキシ基の場合は、炭素数が1~4の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていても良く、置換基がベンジル基またはフェニル基の場合は炭素数が1~4の低級アルキル基、炭素数が1~4の低級アルコキシ基またはハロゲン原子で更に置換されていても良い。

【0032】また、Ar<sub>1</sub>は置換、無置換いずれの場合も、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基またはピレニル基などを選択することができる。

【0033】Ar<sub>2</sub>が置換フェニレン基、置換ナフチレン基、置換ビフェニレン基または置換アントリレン基である場合、その置換基として、炭素数が1~4の低級アルキル基、炭素数が1~4の低級アルコキシ基またはハロゲン原子などを選択することができ、さらにこれらの置換基が低級アルキル基または低級アルコキシ基の場合は、炭素数が1~4の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていても良い。

【0034】L、Mが置換アリール基である場合、置換基としては、前記Ar<sub>1</sub>が有することのできる前述した置換基と同じものを選択することができる。Lが置換アルキル基である場合、置換基として、炭素数が1~4の低級アルコキシ基、炭素数が5~6のシクロアルキル基またはハロゲン原子などを選択することができる。また、L、Mは置換、無置換いずれの場合も、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基またはピレニル基などを選択することができる。

【0035】R<sub>1</sub>が低級アルキル基または低級アルコキシ基である場合、低級アルキル基としては炭素数が1~4の直鎖もしくは分岐アルキル基を、低級アルコキシ基としては炭素数が1~4の直鎖もしくは分岐アルコキシ基を選択することができる。

【0036】本発明の電子写真用感光体は、アミン化合物の置換位置の違いによる異性体の2種類を各々の重量比で含有した感光層を有するものである。感光層の形態としては種々のものが存在するが、本発明の電子写真用感光体の感光層としてはそのいずれであっても良い。代表例として図1～図5にそれらの感光体を示した。

【0037】図1の感光体は、導電性支持体1上にアミン化合物、結着樹脂および増感色素よりなる感光層2を設けたものである。

【0038】図2の感光体は、導電性支持体1上にアミン化合物および結着樹脂よりなる電荷輸送媒体3の中に電荷発生剤4を分散せしめた感光層21を設けたものである。本感光体では電荷発生剤が光を吸収することにより電荷担体を発生し、これを電荷輸送媒体が輸送する。この場合、電荷輸送剤は電荷担体を発生させる光に対して透明であることが望ましい。アミン化合物は可視部波長域にほとんど吸収がないので、電荷発生剤と吸収波長域が重ならないという条件を満足している。

【0039】図3の感光体は、導電性支持体1上に電荷発生剤4を主体とする電荷発生層5とアミン化合物および結着樹脂よりなる電荷輸送層3の積層からなる感光層22を設けたものである。本感光体では電荷輸送層3を透過した光が電荷発生層5に到達し、電荷発生剤4に吸収され電荷担体が発生される。この電荷担体は電荷輸送層3に注入され輸送される。

【0040】図4の感光体は、図3の感光体の電荷発生層5と電荷輸送層3の積層順を逆にした感光層23を設けたものである。上記と同様の機構によって電荷担体の発生と輸送が説明できる。

【0041】図5の感光体は、機械的強度の向上を目的として図4の感光体の電荷発生層5の上に保護層6を更に積層した感光層24を設けたものである。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明の感光体は次のようにして常法に従って製造することができる。例えば、前述した一般式[1]で表される置換位置の異なる2種類のアミン化合物と結着樹脂を適当な溶剤中に溶解し、必要に応じて電荷発生物質、増感色素、電子吸引性化合物あるいは酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、顔料、その他添加剤を添加して塗布液を調製する。この塗布液を導電性支持体上に塗布、乾燥して数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ の感光層を形成させることにより、感光体を製造することができる。電荷発生層と電荷輸送層の二層よりなる感光層の場合は、電荷発生層の上に上記塗布液を塗布するか、上記塗布液を塗布して得られる電荷輸送層の上に電荷発生層を形成させることにより製造することができる。また、このようにして製造される感光体には必要に応じて、下引き層、中間層、バリアー層を設けても良い。

【0043】電荷発生剤としては、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\tau$ 型、

X型等の各種結晶型のメタルフリーフタロシアニン、銅フタロシアニン、アルミニウムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン、Y型チタニルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料。トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、フルオレン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、スチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料、カルバゾール骨格を有するトリスアゾ顔料等のアゾ顔料。ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミド等のペリレン顔料。アントラキノン誘導体、アンスアンスロン誘導体、ジベンズピレンキノロン誘導体、ピラントロン誘導体、ビオラントロン誘導体およびイソビオラントロン誘導体等の多環キノロン顔料。ジフェニルメタンおよびトリフェニルメタン系顔料。シアニンおよびアゾメチン系顔料。インジゴイド系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、アズレニウム塩、ビリリウム塩、チアビリリウム塩、ベンゾビリリウム塩、スクエアリリウム塩などがある。これらは、単独または必要に応じて2種以上混合して用いてもよい。

【0044】酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-4-メトキシフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 4-ジ-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ブチル化ヒドロキシアニソール、プロピオン酸ステアリル- $\beta$ -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)、 $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、2, 4-ビス-(オクチルチオ)メチル-o-クレゾール、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系化合物。トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,

N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のポリフェノール系化合物が挙げられる。これらモノフェノール系化合物およびポリフェノール系化合物は単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。また紫外線吸収剤および光安定剤と混合して用いてもよい。

【0045】紫外線吸収剤としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラ-ヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル]等のベンゾトリアゾール系化合物、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物。またベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、修酸アニリド系化合物、トリアジン系化合物等についても市販のものが好適に用いられる。これらの紫外線吸収剤は単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。また光安定剤および酸化防止剤と混合して用いてもよい。

【0046】光安定剤としては、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ

{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル]イミノ}ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]}、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケート、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)等のヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。これらの光安定剤は単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。また紫外線吸収剤および酸化防止剤と混合して用いてもよい。

【0047】前記した塗布液調製用の溶剤としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸エチル等の極性有機溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族有機溶剤、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等の塩素系炭化水素溶剤等を使用することができる。アミン化合物とポリカーボネート樹脂に対して溶解性の高い溶剤が好適に使用される。

【0048】結着樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、フェノキシ樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等、アミン化合物と相溶性のある各種樹脂があげられる。また、結着樹脂の使用量は、通常アミン化合物に対して0.4~10重量倍、好ましくは0.5~5重量倍の範囲である。

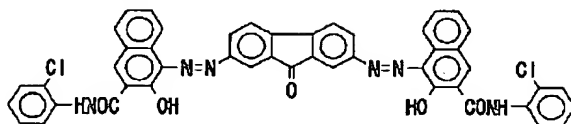
【0049】増感色素としては、メチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレットのようなトリアリールメタン染料、ローダミンB、エオシンS、ローズベンガルのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、ベンゾピリリウム塩のようなピリリウム染料やチアピリリウム染料、またはシアニン染料等が使用できる。

【0050】また、アミン化合物と電荷移動錯体を形成する電子吸引性化合物としては、クロラニル、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ、1-ニトロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、フェナントレンキノ等のキノン類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジ

オン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタルマレノニトリル、9-アントリルメチリデンマレノニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルフラリド、3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)-4,5,6,7-テトラクロロフラリド等のフラリド類があげられる。

【0051】また、本発明の感光層には成膜性、可とう性、機械的強度を向上させる目的で周知の可塑剤を含有させても良い。可塑剤としては、例えばフタル酸エステル、リン酸エステル、塩素化パラフィン、メチルナフタリン、エポキシ化合物、塩素化脂肪酸エステル等を使用することができる。

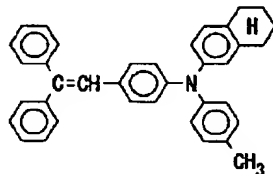
【0052】本発明の感光層が形成される導電性支持体として、周知の電子写真用感光体に使用されている材料



【0056】1. 0部およびポリエステル樹脂（バイロン200、東洋紡（株）製）の5%テトラヒドロフラン溶液8.6部をテトラヒドロフラン83部に加え、メノウ球入りのメノウポットに入れ、遊星型微粒粉碎機（フリッチュ社製）で1時間回転し、分散した。得られた分散液を導電性支持体であるアルミ蒸着PETフィルム（アルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。一方、電荷輸送剤として下記アミン化合物（アミン化合物No. 1）

【0057】

【化20】



【0058】と下記アミン化合物（アミン化合物No. 2）

【0059】

【化21】

【0060】

が使用できる。アルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属のラミネート物、蒸着物、また金属粉末、カーボンブラック、よう化銅、高分子電解質の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管、あるいは導電性物質を含有させることにより導電性を付与したプラスチックフィルムやプラスチックドラム等を使用することができる。

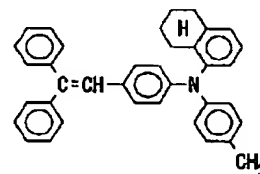
【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部は重量部を表わし、濃度はWt%を表す。

【0054】【実施例1】電荷発生剤として下記ビスアゾ顔料（電荷発生剤No. 1）

【0055】

【化19】



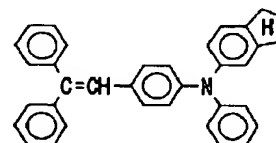
の1:1重量比の混合物1.5部をポリカーボネート樹脂（ユーピロンZ、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）の8%1,2-ジクロロエタン溶液18.75部に加え超音波をかけてアミン化合物を完全に溶解させた。この溶液を前記の電荷発生層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成せしめて、感光体を作製した。

【0061】【実施例2】実施例1においてアミン化合物No. 1およびアミン化合物No. 2を用いる代わりに下記アミン化合物（アミン化合物No. 3）

【0062】

【化22】

【0063】

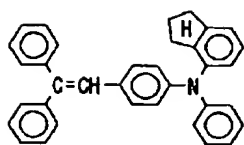


と下記アミン化合物（アミン化合物No. 4）

【0064】



【化23】

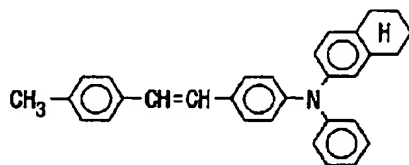


【0065】の1：1重量比の混合物を用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0066】〔実施例3〕実施例1においてアミン化合物No. 1およびアミン化合物No. 2を用いる代わりに下記アミン化合物（アミン化合物No. 5）

【0067】

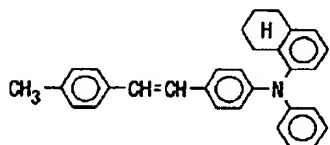
【化24】



【0068】と下記アミン化合物（アミン化合物No. 6）

【0069】

【化25】

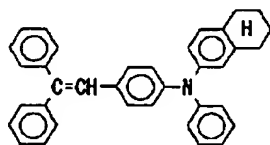


【0070】の1：1重量比の混合物を用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0071】〔実施例4〕実施例1においてアミン化合物No. 1およびアミン化合物No. 2を用いる代わりに下記アミン化合物（アミン化合物No. 7）

【0072】

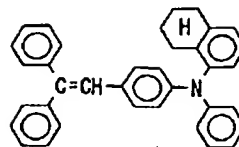
【化26】



【0073】と下記アミン化合物（アミン化合物No. 8）

【0074】

【化27】

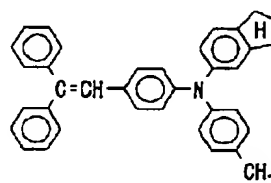


【0075】の7：3重量比の混合物を用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0076】〔実施例5〕実施例1においてアミン化合物No. 1およびアミン化合物No. 2を用いる代わりにアミン化合物No. 1と下記アミン化合物（アミン化合物No. 9）

【0077】

【化28】



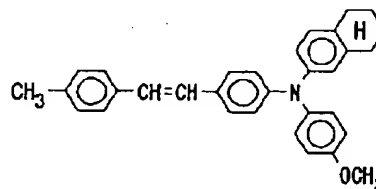
【0078】の9：1重量比の混合物を用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0079】〔実施例6〕実施例1においてアミン化合物No. 1およびアミン化合物No. 2を用いる代わりにアミン化合物No. 5とアミン化合物No. 7の9：1重量比の混合物を用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0080】〔実施例7〕実施例1においてアミン化合物No. 1およびアミン化合物No. 2を用いる代わりに下記アミン化合物（アミン化合物No. 10）

【0081】

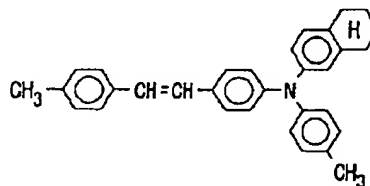
【化29】



【0082】と下記アミン化合物（アミン化合物No. 11）

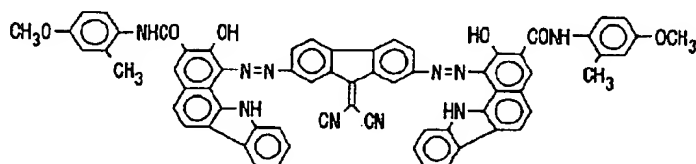
【0083】

【化30】



【0084】の1：9重量比の混合物を用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0085】[実施例8] 実施例3において電荷発生剤  
No. 1を用いる代わりに下記ビスアゾ顔料(電荷発生  
剤No. 2)

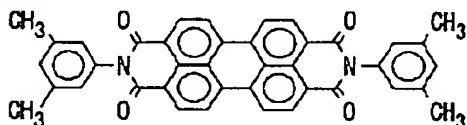


【0086】  
【化31】

【0087】を用いる以外は実施例3と同様にして感光  
体を作製した。

【0088】[実施例9] 実施例4において電荷発生剤  
No. 1を用いる代わりに下記ペリレン顔料(電荷発生  
剤No. 3)

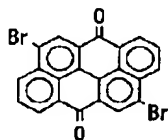
【0089】  
【化32】



【0090】を用いる以外は実施例4と同様にして感光  
体を作製した。

【0091】[実施例10] 実施例1において電荷発生  
剤No. 1を用いる代わりに下記アンスアンスロン顔料  
(電荷発生剤No. 4)

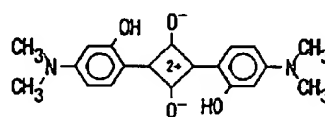
【0092】  
【化33】



【0093】を用いる以外は実施例1と同様にして感光  
体を作製した。

【0094】[実施例11] 実施例1において電荷発生  
剤No. 1を用いる代わりに下記スクエアリウム化合  
物(電荷発生剤No. 5)

【0095】  
【化34】



【0096】を用いる以外は実施例1と同様にして感光  
体を作製した。

【0097】[実施例1~11] 実施例1~11で作製  
した感光体を静電複写紙試験装置(商品名「EPA-8  
100」川口電機製作所(株)製)を用いて電子写真特  
性評価を行った。まず、感光体を暗所で-6 kVのコロ  
ナ放電を行い、このときの帯電電位V0を測定した。次  
いで5.0 luxの白色光で露光し、半減露光量E1/  
2 (lux・sec)を求めた。さらに繰り返し測定後  
の感光体を目視にて外観の状況を観察した。結果を[表  
1]に示す。

【0098】  
【表1】

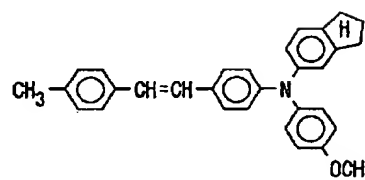
〔表1〕

実施例	電荷発生剤 No.	アミン化合物 No.	アミン 化合物の比 No.	帯電電位 V0(-V)	半減露光量 EI/2(lux・sec)	繰り返し加 定後の外観
1	1	1、2	1:1	911	0.80	良好
2	1	3、4	1:1	892	0.81	良好
3	1	5、6	7:3	938	0.83	良好
4	1	7、8	7:3	947	0.83	良好
5	1	1、9	9:1	876	0.77	良好
6	1	5、7	9:1	936	0.82	良好
7	1	10、11	1:9	893	0.81	良好
8	2	5、6	7:3	940	0.90	良好
9	3	7、8	7:3	922	1.21	良好
10	4	1、2	1:1	867	1.34	良好
11	5	1、2	1:1	922	2.56	良好

【0099】〔実施例12〕アルコール可溶性ポリアミド樹脂（CM-8000、東レ製）7重量部をメタノール93重量部に溶解後、導電性支持体のアルミ蒸着PETフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下110℃で10分間乾燥して膜厚1.0μmの下引き層を形成した。次に電荷発生剤としてα-チタニルフタロシアニン（電荷発生剤No. 6）1.5部をポリビニルブチラール樹脂（エスレックBM-2、積水化学工業（株）製）の3%シクロヘキサノン溶液50部に加え、超音波分散機で1時間分散した。得られた分散液を前記の下引き層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚0.4μmの電荷発生層を形成した。一方、電荷輸送剤としてアミン化合物No. 10と下記アミン化合物（アミン化合物No. 12）

【0100】

【化35】



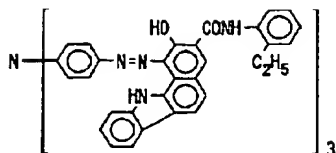
【0101】の8:2重量比の混合物1.5部をポリカーボネート樹脂（ユービロンZ、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）の8%1,2-ジクロロエタン溶液18.75部に加え超音波をかけてアミン化合物を完全に溶解させた。この溶液を前記の電荷発生層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層を形成せしめて、感光体を作製した。

【0102】〔実施例13〕実施例12において電荷発生剤No. 6を用いる代わりにX型メタルフリーフタロシアニン（電荷発生剤No. 7）を用いる以外は実施例12と同様にして感光体を作製した。

【0103】〔実施例14〕電荷発生剤として下記トリスアゾ顔料（電荷発生剤No. 8）

【0104】

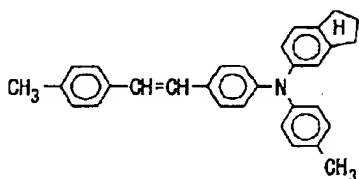
【化36】



【0105】1. 0部およびポリビニルブチラル樹脂（エスレックBM-2、積水化学工業（株）製）の5%シクロヘキサノン溶液8. 6部をシクロヘキサノン83部に加え、メノウ球入りのメノウボットに入れ、遊星型微粒粉碎機（フリッチュ社製）で1時間回転し、分散した。得られた分散液を導電性支持体であるアルミ蒸着PETフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚0. 3μmの電荷発生層を形成した。一方、電荷輸送剤としてアミン化合物（アミン化合物No. 13）

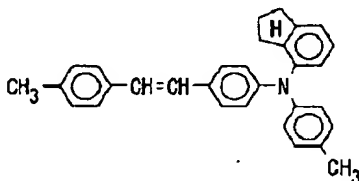
【0106】

【化37】



【0107】と下記アミン化合物（アミン化合物No. 14）

【0108】



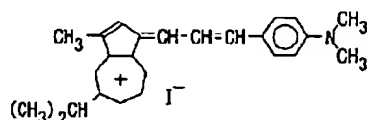
【0109】の7：3重量比の混合物1. 5部をポリカーボネート樹脂（ユーピロンZ、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）の8%1, 2-ジクロロエタン溶液18. 75部に加え超音波をかけてアミン化合物を

完全に溶解させた。この溶液を前記の電荷発生層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層を形成せしめて、感光体を作製した。

【0110】〔実施例15〕実施例14において電荷発生剤No. 8を用いる代わりに下記アズレニウム化合物（電荷発生剤No. 9）

【0111】

【化39】

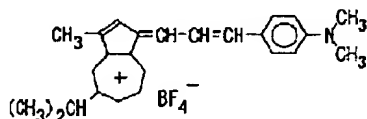


【0112】を用いる以外は実施例14と同様にして感光体を作製した。

【0113】〔実施例16〕実施例14において電荷発生剤No. 8を用いる代わりに下記アズレニウム化合物（電荷発生剤No. 10）

【0114】

【化40】



【0115】を用いる以外は実施例14と同様にして感光体を作製した。

【0116】〔実施例12～16〕実施例12～16で作製した感光体を静電複写紙試験装置（商品名「EPA-8100」）を用いて電子写真特性評価を行った。まず、感光体を暗所で-7. 0kVのコロナ放電を行い、このときの帯電電位V0を測定した。次いで5μW/cm<sup>2</sup>の790nmの単色光で露光し、半減露光量E1/2（μJ/cm<sup>2</sup>）を求めた。さらに繰り返し測定後の感光体を目視にて外観の状況を観察した。結果を〔表2〕に示す。

【0117】

【表2】

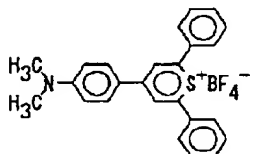
[表2]

実施例	電荷発生剤 No.	アミン化合物 No.	アミン 化合物の比 No.	帯電電位 V0(-V)	半減露光量 E1/2( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	繰り返し測 定後の外観
12	6	10、12	8:2	829	0.38	良好
13	7	10、12	8:2	964	0.68	良好
14	8	13、14	7:3	917	0.50	良好
15	9	13、14	7:3	842	0.47	良好
16	10	13、14	7:3	870	1.08	良好

【0118】[実施例17] 電荷発生剤として下記チアピリリウム塩(電荷発生剤No. 11)

【0119】

【化41】



【0120】0.1部およびアミン化合物No. 5を9部とアミン化合物No. 6を1部をポリカーボネート樹脂(ユーピロンZ、三菱エンジニアリングプラスチック(株)製)の8%1,2-ジクロロエタン溶液125部に加え、超音波をかけて電荷発生剤およびアミン化合物を完全に溶解させた。この溶液を導電性支持体であるアルミ蒸着PETフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚20 $\mu\text{m}$ の感光層を形成せしめて感光体を作製した。この感光体を静電複写紙試験装置(商品名「EPA-8100」)を用いて電子写真特性評価を行った。まず、感光体を暗所で+8kVのコロナ放電を行い、このときの帯電電位V0を測定した。次いで5.0luxの白色光で露光し、半減露光量E1/2(lux $\cdot\text{sec}$ )を求めた。その結果、V0は+901V、

E1/2は1.11(lux $\cdot\text{sec}$ )であった。また繰り返し測定後の感光体を目視にて外観の状況を観察したところ、結晶の析出もなく良好であった。

【発明の効果】以上のように、本発明は光導電層中に二種類以上の電荷輸送剤を含有させることにより、電子写真の基本性能をそこなうことなく繰り返し安定性に優れた電子写真用感光体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】電子写真用単層感光体の断面図である。

【図2】電荷発生物質を分散させた電子写真用単層感光体の断面図である。

【図3】導電性支持体上に、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した電子写真用感光体の断面図である。

【図4】導電性支持体上に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層した電子写真用感光体の断面図である。

【図5】保護層を設けた電子写真用感光体の断面図である。

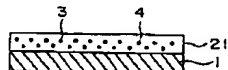
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2, 21, 22, 23, 24 感光層
- 3 電荷輸送媒体、電荷輸送層
- 4 電荷発生物質
- 5 電荷発生層
- 6 保護層

【図1】



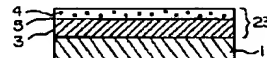
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

